

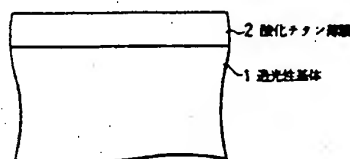


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B01J 21/06, 35/02	A1	(11) 国際公開番号 WO96/13327 (43) 国際公開日 1996年5月9日(09.05.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02214 (22) 国際出願日 1995年10月30日(30.10.95) (30) 優先権データ 特願平6/267476 1994年10月31日(31.10.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 財団法人 神奈川科学技術アカデミー(KANAGAWA ACADEMY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)[JP/JP] 〒213 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 Kanagawa, (JP) (71) 出願人: および (72) 発明者 藤嶋 昭(FUJISHIMA, Akira)[JP/JP] 〒211 神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5 Kanagawa, (JP) 橋本和仁(HASHIMOTO, Kazuhito)[JP/JP] 〒244 神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地2 ニューシティ本郷台D棟213号 Kanagawa, (JP) 彌田智一(YODA, Tomokazu)[JP/JP] 〒243-01 神奈川県厚木市森の里3丁目12番地 ベルブリース森の里2号棟301号 Kanagawa, (JP)	深山重道(FUKAYAMA, Shigemichi)[JP/JP] 〒250-02 神奈川県小田原市高田680番地 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 阿仁屋節雄, 外(ANTYA, Setuo et al.) 〒170 東京都豊島区東池袋1丁目47番12号 東光ビル1号館5階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: TITANIUM OXIDE PHOTOCATALYST STRUCTURE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称 酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法



1 ... light-permeable substrate  
 2 ... titanium oxide film

## (57) Abstract

It has been made possible to have a member provided with excellent photocatalytic effect and light-transmittivity, and, especially, constituting various kinds of structures, such as a window pane and the like, which demand transparency, provided also with a photocatalytic effect, by forming at least a titanium oxide film (2) of about 0.1-5  $\mu\text{m}$  in thickness, which has a photocatalytic activity and not less than 50 % of linear transmittance with respect to the light of 550 nm wavelength, on a light-transmitting substrate (1) comprising a glass plate, and preferably providing a precoat film (2) comprising a light-transmitting  $\text{SiO}_2$  film of around 0.02-0.2  $\mu\text{m}$  in thickness between the light-transmitting substrate (1) and titanium oxide film (2).

(57) 要約

ガラス板等からなる透光性基体 1 上に少なくとも光触媒活性を有すると同時に波長 550 nm の光に対する光直線透過率が 50 % 以上有する膜厚 0.

1 ~ 5  $\mu$ m 程度の酸化チタン薄膜 2 を形成するとともに、好ましくは、透光性基体 1 と酸化チタン薄膜 2 との間に光透過性を有する膜厚 0. 02 ~ 0.

2  $\mu$ m 程度の  $\text{SiO}_2$  薄膜等からなるプレコート薄膜 2 を設けることにより、優れた光触媒作用と光透過性を有し、しかも、特に透明性が要請されるガラス窓その他の種々の構造物を構成する部材に光触媒作用を兼ね備えさせることを可能にした。

情報としての用途のみ

PCT に基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁に PCT 加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RS	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	MC	モナコ	SI	スロベニア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	HR	クロアチア	MG	マダガスカル	SS	スウェーデン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モロッコ	TR	トルコ
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ						

## 明 細 書

## 酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、優れた光触媒作用と光透過性を有し、特に透明性が要請される種々の構造物を構成する部材に光触媒作用を兼ね備えさせることを可能にした酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法に関する。

## 10 背景技術

従来から光を照射すると物質の分解や酸化を促進する活性を示す光触媒が知られているが、最近この光触媒を利用して硫黄酸化物や窒素酸化物等の大気汚染物質を除去する試み等がなされており、その光触媒として酸化チタンを用いる試みもなされている（例えば、特開平6-385号公報、特開平6-49677号公報、特開平6-39285号公報等参照）。

15

ところで、近年、地球環境汚染に対する関心が高まっている中で、大気中の $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 及び $\text{SO}_x$ などの物質を除去する要請が高まり、また、これら有害物質を除去してアメニティー空間を創出する構想もみられているように、居住空間の脱臭・抗菌・防汚・防かび等への要請がますます強くなっ

20

てきている。

そこで、このような汚染物質等を除去するために、上述の酸化チタン光触媒を利用することが考えられる。しかし、従来の酸化チタン光触媒は、一般に、処理すべき気体や液体等の被処理物を光触媒が収納された容器内に導入して光触媒に接触させ、同時に、外部から光を導入して光触媒に照射させるものであった。

25

また、この場合、光触媒に対する被処理物の接触面積の増大や光触媒に対する効率のよい光照射を行なうために、光触媒を微粒子状にしたり、あるいは、光触媒を透明基材に保持するようにした試み等もなされている。

しかしながら、上述の従来の酸化チタン光触媒においては、例えば、微粒子状に形成することによって被処理物との接触面積は増やせても、光を受ける実質面積についてはこれをそれ程増大させることはできないので、結局トータルの触媒効果を大きく向上させることは困難であった。

- 5       また、従来の酸化チタン光触媒はこれを例えばガラス基板等の上に薄膜状に形成する場合でも酸化チタン光触媒自体は透明性の低いものであった。これは、従来は、薄膜状に形成して実用レベルの光触媒作用を得るためには、酸化チタンゾルを基板上に焼結形成するか、あるいは、酸化チタンを微粉末にしてこれをバインダーで溶いて基板に塗布する以外に適当な方法がないと  
10       考えられていたためである。しかし、前者では高い活性を有しある程度の光透過性を有するものが得られるが、実用に耐える膜強度を得るためには焼結温度をガラス軟化点以上の温度に設定する必要がある為に少なくともガラス基板に形成するのは無理なものであった。しかも、光透過性については、いわゆる白濁傾向を示すもので、透明性が得られる程に可視光を通過させることは困難であり、この意味では不透明に近いものであった。また、後者の場  
15       合には、高温での焼結等の工程は不要であるが、微粉末化した酸化チタンを塗布するために白濁化して不透明なものであった。

- さらに、この種の分野で従来からよく知られているソルゲル法やCVD法等によって薄膜状にした酸化チタンでは透明性は確保できるが、実用レベル  
20       の光触媒活性を得られていない。

- このように、従来の酸化チタン光触媒は、実用レベルの光触媒活性を示すものはいずれも実質的には不透明なものであったので、例えば、この従来の光触媒を透明ガラス基板等の表面に形成しても、このガラス基板の裏面側から照射した光を光触媒の表面部に有効に到達させることができないので、結局、利用できる光は、光触媒が形成された表面側から照射されたものだけと  
25       なる。したがって、この光触媒を、例えば、窓ガラスの表面に形成して室内の清浄化を行う場合には、当然、光触媒をガラスの室内に面した表面に形成することになる。そうすると、光触媒活性に利用できるのは室内側から照射

される光だけとなり、太陽光は利用できないことになるという重大な欠点が生じてしまう。

5      このように、従来の酸化チタン光触媒では、光触媒作用を行なう酸化チタン自体が実質的に不透明なものであることから、その触媒作用の向上に一定の限界が生じていたと共にその応用範囲も著しく限定されたものであった。

本発明は、上述の背景のもとでなされたものであり、優れた光触媒作用と光透過性を有し、しかも、特に透明性が要請される種々の構造物を構成する部材に光触媒作用を兼ね備えさせることを可能にした酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法を提供することを目的としたものである。

10

#### 発明の開示

上述の課題を解決するために本発明にかかる酸化チタン光触媒構造体は、  
(構成1) 透光性基体上に、少なくとも、光触媒活性を有すると同時に波長550nmの光に対する光直線透過率が50%以上有する酸化チタン薄膜  
15      を形成してなる構成とし、

この構成1の態様として、

(構成2) 前記酸化チタン薄膜の膜厚が0.1 $\mu$ m~5 $\mu$ mであることを特徴とする構成とし、

構成1又は2の態様として、

20      (構成3) 前記酸化チタン薄膜は少なくともアナターゼ結晶を含むものであることを特徴とする構成とし、

構成1ないし3のいずれかの態様として、

(構成4) 前記透光性基体と酸化チタン薄膜との間に光透過性を有するプレコート薄膜を設けたことを特徴とする構成とし、

25      この構成4の態様として、

(構成5) 前記プレコート薄膜の膜厚が0.02~0.2 $\mu$ mであることを特徴とする構成とし、

構成1ないし5のいずれかの態様として、

(構成6) 前記透光性基体がガラスであることを特徴とする構成とし、  
構成4ないし6のいずれかの態様として、

(構成7) 前記プレコート薄膜が $\text{SiO}_2$ を主成分とする材料からなることを特徴とする構成とした。

5 また、本発明にかかる酸化チタン光触媒構造体の製造方法は、

(構成8) 透光性基体の上に酸化チタン薄膜をバイロゾル法、ディップ法、印刷法又はCVD法によって成膜する工程を含む製造工程によって構成1ないし7の酸化チタン光触媒構造体を製造することを特徴とする構成としたものである。

10 上述の構成1によれば、酸化チタン光触媒構造体を、透光性基体上に少なくとも光触媒活性を有すると同時に波長550nmの光に対する光直線透過率が50%以上有する酸化チタン薄膜を形成して構成したことにより、優れた光触媒作用と光透過性を有し、しかも、特に透明性が要請される種々の構造物を構成する部材として用いることができる酸化チタン光触媒構造体を得  
15 ることが可能になった。

これは、酸化チタン薄膜を波長550nmの光に対する光直線透過率が50%以上有するものとしたことにより、光触媒活性作用を得るために必要な光照射効率を実質的に増大させることが容易に可能になり、同時に、可視光に対する透明性も確保できるようになったためである。すなわち、酸化チタン  
20 薄膜を波長550nmの光に対する光直線透過率が50%以上有するものにする、と、必然的に、光触媒活性作用を得る光(波長約400nm)に対する透過性も表裏からの照射光を有効に利用できる程度に備えることになる。したがって、この酸化チタン光触媒構造体の両側から別個の光を照射すると、外部に接する側の酸化チタン薄膜表面部には、この両側からの光が加算されて達する。つまり、酸化チタン薄膜表面部に対する光照射効率を実質的に増  
25 大させることができる。これにより、酸化チタン薄膜表面部における光触媒活性がこれに対応して増大し、優れた光触媒作用を得ることが可能になる。同時に、酸化チタン薄膜を波長550nmの光に対する光直線透過率が50

%以上有するようにしたことにより必然的に可視光に対する十分な透明性も確保できる。これにより、特に透明性が要請される種々の構造物、例えば、ガラス窓等を構成する部材としてこの酸化チタン光触媒構造体を用いることができることになり、例えば、室内の炭酸ガスや大気汚染物質（ $\text{NO}_x$  や  $\text{SO}_x$  など）の除去、脱臭・抗菌・防汚・防かび等の作用を特別な装置を用いることなく窓ガラス自体によって行なわせるという画期的な効果を得ることが可能になる。しかも、窓ガラスに適用して室内の清浄化を行う場合には、太陽光を極めて有効に利用できるという大きなメリットが得られる。さらに、特に、近年多くみられるガラス材を多用したビル建築物等に適用すれば、その居住空間の清浄化に対する効果ははかりしれないものとなる。また、その他にも、例えば、かびや腐蝕を極力嫌うカメラ等の精密機器その他を保管するためのガラス戸等を備えた保管棚のガラス戸等にも用いることができ、その応用範囲は極めて広い。構成2によれば、酸化チタン薄膜の膜厚を0.1  $\mu\text{m}$  ~ 5  $\mu\text{m}$  にすることによって、十分な光触媒活性を有し同時に波長550 nmの光に対する光直線透過率が50%以上有する酸化チタン薄膜が得られる。膜厚を0.1  $\mu\text{m}$  未満にすると十分な光触媒活性が得られなくなる。また、膜厚を5  $\mu\text{m}$  を越えたものにすると、波長550 nmの光に対する光直線透過率が50%未満になって十分な透明性を確保できなくなる。

構成3によれば、酸化チタン薄膜をアナターゼ結晶が含まれるものとするにより、より光触媒活性の優れたものとすることができる。

構成4によれば、透光性基体と酸化チタン薄膜との間に光透過性を有するプレコート薄膜を設けることにより、透光性基体の物質が酸化チタン薄膜に浸透する等により酸化チタン薄膜の光触媒作用が劣化する等の弊害を防止でき、また、これにより、透光性基体の材質の選択の幅を拡げることが可能となり、さらには、透光性基体に直接酸化チタン薄膜を形成する場合には、透光性基体の物質が酸化チタン薄膜に浸透してもそれが電荷分離作用を行う酸化チタンには至らない程度に酸化チタンの膜厚を厚くする必要があったが、その必要がなくなったことで、透光性基体の材質如何にかかわらず酸化チタ

ン薄膜の膜厚を著しく薄くしても十分な光触媒作用が得ることが可能になった。この点は、光照射効率の本質的向上及び透明性向上の観点から重大な意味を持つ。

5 プレコート薄膜の膜厚は、構成5のように、 $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であれば、プレコート薄膜として採用可能な物質一般を考慮した場合でも、十分な透明性を確保した上で物質の浸透を阻止する効果を得ることができる。逆に、 $0.02 \mu\text{m}$ 未満では十分な物質浸透阻止効果を得ることが困難になり、 $0.2 \mu\text{m}$ を越えた膜を形成しても物質浸透阻止効果にはそれ以上有利な点は生じないばかりでなく、成膜操作が煩雑になると共に、材料によっては透明性を  
10 を確保できなくなる場合があるからである。

透明基体として、構成6のように、ガラスを用いれば、既に説明した通り極めて広い応用が可能になる。この場合には、構成7のように、プレコート薄膜を $\text{SiO}_2$ で構成すれば、最良の透明性及び物質浸透阻止性を確保できる。

15 さらに、構成8の方法によれば、構成1ないし7の酸化チタン光触媒構造体を比較的容易に得ることが可能になる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1にかかる酸化チタン光触媒構造体の部分断面図であり、  
20 第2図は、実施例7にかかる酸化チタン光触媒構造体の部分断面図であり、  
第3図は、実施例及び比較例の各薄膜の膜厚並びに光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を表にして掲げた図面であり、第4図は、実施例16ないし18の油脂分解活性の測定結果をグラフにして示した図であり、第5  
25 図は、実施例19及び20の油脂分解活性の測定結果をグラフにして示した図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

(実施例1)



図1は本発明の実施例1にかかる酸化チタン光触媒構造体の部分断面図である。以下、図1を参照にしながら実施例1の酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法を説明する。

5 図1において、この実施例の酸化チタン光触媒構造体は、透光性基体1の上に酸化チタン薄膜2を形成したものである。

透光性基体1は、厚さ1mm、縦100mm、横50mmのソーダライムガラス基板である。

酸化チタン薄膜2は、アナターゼ結晶を含む膜厚4.8 $\mu$ mの酸化チタン薄膜である。

10 上記酸化チタン光触媒構造体は次のようにして製造した。

まず、厚さ1mmのソーダライムガラスを、縦100mm、横50mmに切り出して、透光性基体1を作製した。

次に、酸化チタン膜の原料として、チタンイソプロポキシドをアセチルアセトン溶媒に溶かして、チタンイソプロポキシドの濃度を0.5mol/Lに調整した原料溶液を作製した。

次に、パイロゾル成膜装置に上記透光性基体1セットし、該透光性基体1を500℃に加熱しておき、上記原料溶液を超音波により霧化させて20mL/minで上記透光性基体1の表面に導入して約60分間成膜することにより、透光性基体1の上に膜厚4.8 $\mu$ mの酸化チタン薄膜2が形成された酸化チタン光触媒構造体を得た。なお、この酸化チタン薄膜2を薄膜X線回折分析で観測したところ、アナターゼ結晶を含むものであることが確認できた。

次に、得られた酸化チタン光触媒構造体の触媒活性及び光直線透過率を以下の方法で測定した。

#### 25 光触媒活性測定法

酸化チタン光触媒構造体を、1.5Lの円筒形のガラス密閉容器内の底に酸化チタン薄膜2が上方を向くようにして載置し、この容器内にアセトアルデヒドを濃度が1300ppmになるように導入した。次に、上記酸化チタ

ン光触媒構造体に10Wのブラックライト3本を用いて酸化チタン薄膜2の表面の上方から光を照射した。このときの酸化チタン薄膜2の表面における照度は $1.2 \text{ mW/cm}^2$ であった。しかる後に、FID付きガスクロマトグラフにより上記ガラス密閉容器内のアセトアルデヒドの定量分析を行い、  
5 光照射後におけるアセトアルデヒドの減少量を求め、その減少量を触媒活性の度合いとした。

#### 光直線透過率の測定法

光直線透過率測定器（株式会社島津製作所製のUV-3100PC）に実施例1の酸化チタン光触媒構造体をセットし、550nmの波長における光の直線透過率を測定した。  
10

上述の方法による測定結果は、分解活性が $10.5 \mu\text{l/min}$ 、光透過率が70%であり、優れた光触媒活性と十分な透明性を有することが確認できた。

また、上記酸化チタン光触媒構造体を裏返しにして、すなわち、上記円筒形のガラス密閉容器内の底に酸化チタン薄膜2が対向するようにして載置し、上記同様の方向、すなわち、透光性基体1の酸化チタン薄膜2が形成されていない側から光を照射して光触媒活性を測定したところ、上記の場合とほぼ同じ光触媒活性作用が得られることが確認された。この結果は、透光性基体1の裏面から照射された光も表側から照射した光と同等に酸化チタン薄膜2の光触媒活性に寄与することを示しており、両側から光を照射すれば、その光触媒効果を著しく増大させることが可能であることを示している。  
15  
20

#### （実施例2～6）

これらの実施例は、実施例1における酸化チタン薄膜2の膜厚を異ならしめたほかは実施例1と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものであるので、各実施例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図3に表にして掲げてその詳細説明は省略する。  
25

図3の表に示されるように、各実施例とも優れた光触媒活性と十分な透明性を有することがわかる。

## (実施例 7 ~ 12)

これらの実施例は、図 2 に示したように、実施例 1 における酸化チタン薄膜 2 と透光性基体 1 との間に、 $\text{SiO}_2$  薄膜からなるプレコート薄膜 3 をデ  
ップコートによって形成したほかは実施例 1 と同様の構成を有し同様の製造  
5 方法で製造したものであるので、各実施例の膜厚、並びに、光触媒活性測定  
結果及び光直線透過率測定結果を、図 3 に表にして掲げてその詳細説明は省  
略する。

図 3 の表に示されるように、プレコート薄膜 3 が無い実施例 1 ~ 6 に比較  
して、酸化チタン薄膜 2 の膜厚を薄くしても優れた光触媒活性を示すことか  
10 ら、より高い透明性を確保できることがわかる。

## (実施例 13 ~ 14)

これらの実施例は、実施例 1 における透光性基体 1 のソーダライムガラス  
を石英ガラスに代えたほかは実施例 1 と同様の構成を有し同様の製造方法で  
製造したものであるので、各実施例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及  
15 び光直線透過率測定結果を、図 3 に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

図 3 の表に示されるように、透光性基体 1 を石英ガラスにしたことから、  
プレコート薄膜 3 がなくても優れた光触媒活性を示し、同時に、十分な透明  
性を有することがわかる。

## (実施例 15)

20 この実施例は、実施例 1 における酸化チタン薄膜の成膜時における温度を  
380℃に変え、また、成膜後に空気雰囲気下で 400℃で 60 分間熱処理  
する工程を追加したほかは実施例 1 と同様の構成を有し同様の製造方法で製  
造したものであるので、この実施例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及  
び光直線透過率測定結果を、図 3 に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

25 図 3 の表に示されるように、この実施例も優れた光触媒活性と十分な透明  
性を有することがわかる。

## (実施例 16)

この実施例は、透光性基体 1 上に、厚さ 0.06  $\mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  膜からな

るプレコート薄膜3を形成し、その上に、厚さ $0.8\mu\text{m}$ の酸化チタン薄膜2をいわゆるディップ法によって形成した例である。

透光性基体1として、厚さ $1\text{mm}$ 、縦 $100\text{mm}$ 、横 $50\text{mm}$ のソーダライムガラス製の板を使用した。この透光性基体1をシリコンアルコキシドの溶液（日本曹達（株）製：商品名アトロンNSi-500） $800\text{ml}$ をいれた幅 $100\text{mm}$ 、奥行き $50\text{mm}$ 、高さ $200\text{mm}$ の容器にゆっくりと浸漬し、 $10\text{cm}/\text{min}$ の速度でゆっくりと引き上げた。これを $150^\circ\text{C}$ で乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ で1時間焼成して透光性基体1上に膜厚 $0.06\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 薄膜を形成させてプレコート薄膜3とした。

次に、チタニウムテトライソプロポキシドを有機溶剤と反応させて得られるディップ用有機チタン溶液（日本曹達（株）製：商品名アトロンNTi-500） $800\text{ml}$ の中に、プレコート薄膜を設けたガラス基板をゆっくりと浸漬して、 $10\text{cm}/\text{min}$ でゆっくりと引き上げた。 $120^\circ\text{C}$ で乾燥後、 $500^\circ\text{C}$ で1時間焼成して、プレコート薄膜上に酸化チタン薄膜を形成させた。この酸化チタン薄膜形成用の薬液への浸漬と乾燥・焼成を10回繰り返して酸化チタン薄膜の膜厚を $0.8\mu\text{m}$ にし、本実施例の酸化チタン光触媒構造体を得た。

こうして得られた酸化チタン光触媒構造体の $550\text{nm}$ の波長の光に対する光直線透過率は $81\%$ であった。また、この実施例については、光触媒活性の1つとして油脂分解活性を取り上げ、次のようにして評価した。

#### 油脂分解活性の評価

上記酸化チタン光触媒構造体を、縦 $50\text{mm}$ ×横 $50\text{mm}$ の大きさの試料片に切り出し、その表面を市販のサラダ油を染み込ませたティッシュペーパーで軽く全面をふいて、 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ のサラダ油塗布量になるように塗布・拭き取りによって調整した。サラダ油の初期塗布量はガラス板を $0.1\text{mg}$ の秤量精度を有する精密天秤で秤量して測定した。この塗布済み基板に紫外線強度計（ウルトラバイオレット社製）で紫外線強度 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ になるように紫外線ランプ（松下電工株式会社製 $10\text{W}$ ブラックライトFL

10 B L Bを3本並べて照射)と試料片表面との間隔を調節して、所定時間後の重量を測定してサラダ油(油脂)の分解量を求めた。

図4に実施例16の光触媒構造体の油脂分解特性をグラフにして示した。なお、図4のグラフにおいては、縦軸が油脂残存率(単位;%)、横軸が紫外線照射時間(単位;時間)である。また、酸化チタン薄膜を形成していないプレコート薄膜のみを設けたガラス基板の上に、上記と同様にサラダ油を塗布して紫外線(上記ブラックライト)を照射し、所定時間後の重量変化を測定してブランク試料とした。その結果も合わせて図4のグラフに示した。図4から明らかなように、この酸化チタン光触媒構造体は、優れた油脂分解活性を有していることがわかる。

#### (実施例17)

この実施例は、透光性基体1上に、厚さ0.06 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>膜からなるプレコート薄膜3を形成し、その上に、厚さ0.6 $\mu$ mの酸化チタン薄膜2を、いわゆるスプレー法によって形成した例である。

15 実施例16と同様にして、厚さ1mm、縦100mm、横50mmのソーダライムガラス製の板を使用して、膜厚0.06 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>薄膜を形成させプレコート薄膜3とした。

次に、このプレコート薄膜3を形成した透光性基体1を、500℃に加熱した箱型ヒーターの奥にたてかけて、チタニウムテトライソプロポキシド140gとアセチルアセトン200gとを反応させて得られるチタニウムアセチルアセトナートの有機溶剤溶液を、噴霧器を使用して、前記プレコート薄膜3を形成した透光性基体1のプレコート薄膜3上に10ショットスプレーし、熱分解させて、膜厚0.6 $\mu$ mの酸化チタン薄膜2を形成させた。

25 こうして得られた酸化チタン光触媒構造体の、波長550nmの光に対する光直線透過率は78%であった。光触媒活性としての油脂分解活性を実施例16と同様にして測定し、図4に実施例16の結果とともに示した。

#### (実施例18)

この実施例は、透光性基体1上に、厚さ0.06 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>膜からな

るプレコート薄膜3を形成し、その上に、厚さ0.4  $\mu$ mの酸化チタン薄膜2をいわゆる印刷法によって形成した例である。

実施例16と同様にして、厚さ1mm、縦100mm、横50mmのソーダライムガラス製の板を透光性基体1として使用し、この上に厚さ0.06  $\mu$ mのプレコート薄膜3を形成させた。

次に、チタニウムテトライソプロポキシド70g、エチルセルロース100g、有機溶剤1200gを反応溶解させて得られる薬液を、400メッシュのスクリーンを備えた印刷機により前記プレコート薄膜3の上にスクリーン印刷した。印刷後、5分間静置してレベリング後、500℃に加熱した電気炉中にいれて焼成した。この印刷・焼成を5回繰り返して膜厚0.4  $\mu$ mの酸化チタン薄膜2を形成させ、酸化チタン光触媒構造体とした。

この構造体の波長550nmの光に対する光直線透過率86%であった。また、この薄膜について、実施例16と同様に油脂分解活性を測定したところ、図4にグラフにして示した結果が得られた。

#### (実施例19)

この実施例は、透光性基体1上に、厚さ0.04  $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>膜からなるプレコート薄膜3をパイロソル法によって形成し、その上に、厚さ0.4  $\mu$ mの酸化チタン薄膜2をディップ法によって形成した例である。

厚さ1mm、縦100mm、横50mmのソーダライムガラスからなる基板をパイロソル成膜装置にセットし、有機シリコン溶液（日本曹達（株）製：商品名アトロンNSi-500）を超音波により霧化させて、20ml/minの速度で500℃に加熱したガラス基板に2分間導入し酸化珪素からなる膜厚0.04  $\mu$ mのプレコート薄膜3を形成させた。

次にこのプレコート薄膜3の上に実施例16と同様にしてディップ法により酸化チタン薄膜を形成させた。ディップ、浸漬、乾燥、焼成を5回繰り返すことにより、膜厚0.4  $\mu$ mの透明な酸化チタン薄膜2が形成された酸化チタン光触媒構造体を得られた。

この酸化チタン光触媒構造体の波長550nmの光に対する光直線透過率

は89%であった。また、この光触媒構造体の油脂分解活性を測定したところ、図5にグラフにして示した結果が得られた。

(実施例20)

この実施例は、透光性基体1上に、厚さ0.06 $\mu$ mのSiO<sub>2</sub>膜からなる  
5 プレコート薄膜3を形成し、その上に、厚さ0.6 $\mu$ mの酸化チタン薄膜2をいわゆるCVD成膜法によって形成した例である。

厚さ1mm、縦100mm、横50mmのソーダライムガラスからなる基板を透光性基体1として、この上に実施例16と同一の方法により酸化珪素からなる膜厚0.06 $\mu$ mのプレコート薄膜3を形成させた。

10 次に、このプレコート薄膜3を形成させた透光性基体1を常圧CVD成膜装置にセットし、チタニウムテトライソプロポキシドを200℃に加熱した気化器に仕込み、窒素ガスを50ml/minの流量で気化器へ導入してバ  
プリングさせ、加熱した導管を通してチタニウムアルコキシドの蒸気をガラス板を設置した成膜部へ導入した。成膜部は500℃に加熱し、空気200  
15 ml/minと一緒に導入し5分間成膜することにより、プレコート薄膜3の上に膜厚0.6 $\mu$ mの酸化チタン薄膜2を形成させて酸化チタン光触媒構造体とした。

この酸化チタン光触媒構造体の波長550nmの光に対する光直線透過率は84%であった。また、この光触媒構造体の油脂分解活性を測定したところ、  
20 図5にグラフにして示した結果が得られた。

(比較例1)

この比較例は、実施例1における酸化チタン薄膜2の膜厚を0.05 $\mu$ mと薄くしたほかは実施例1と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものである  
25 ため、この比較例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図3に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

図3の表に示されるように、この比較例では、透明性はよいが、ほとんど光触媒活性を示さないことがわかる。

(比較例2)

この比較例は、実施例 1 における酸化チタン薄膜 2 の成膜際の温度を 380℃ に変えたほかは実施例 1 と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものである。この比較例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図 3 に表にして掲げてその詳細説明は省略する。なお、  
5 こうして製造した酸化チタン光触媒構造体の場合、酸化チタン薄膜 2 にアナターゼ結晶が全く含まれていないことが薄膜 X 線回折分析によって確認されている。

図 3 の表に示されるように、この比較例では、透明性は十分であるが、ほとんど光触媒活性を示さないことがわかる。

10 (比較例 3)

この比較例は、実施例 1 における酸化チタン薄膜 2 の成膜を、パイロゾル法ではなく、酸化チタン粉末（日本アエロジル社製の P-25）0.1 g を水に分散させたものを塗布するという方法を用いて成膜したほかは実施例 1 と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものである。この比較例  
15 の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図 3 に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

図 3 の表に示されるように、この比較例では、光触媒活性は高いが、透明性がほとんどないことがわかる。

なお、本発明に使用する透光性基体は、光学的に所定の透光性を有していれば特に制限は無く、具体的には、パイレックス硝子、石英硝子、鉛硝子、ソーダライム硝子などがある。実用的な面から安価なソーダライムガラスが主に用いられる。ガラス基板中のナトリウムなどアルカリ成分を含まない石英ガラスやナトリウムなどアルカリ成分の少ないボロシリケートガラスなども好適に用いられる。酸化チタン薄膜の光触媒活性は、透光性基体がソー  
20 ダライムガラスなどの場合、基体から拡散してくるナトリウムなどのアルカリ成分により阻害されるので、該拡散防止のために、透光性基体上にプレコート膜を設けることが好ましい。この場合、安価なソーダライム硝子等のアルカリ成分が拡散する恐れのある透光性基体を使用した場合においても有利  
25



に使用できる。

酸化チタン膜は、厚さ $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であり、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であると透明感はあるが光活性が低く実用性がなくなり、 $5\mu\text{m}$ を越えると光触媒活性を高く維持でき、光干渉による着色も減少するなど利点もあるが、白濁斜向となり、また膜剥離や成膜に長時間かかるなどの欠点も発生する傾向がある。

また、成膜する酸化チタンの膜厚を大きく例えば $0.3\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ とし、酸化チタン薄膜中のナトリウム濃度を傾斜的に低下させ、薄膜表面近傍においての酸化チタンを光触媒として活用する事も可能であり、この場合、プレコート薄膜を省略することができる。

プレコート薄膜は、厚さ $0.02\mu\text{m}\sim 0.2\mu\text{m}$ であり、 $0.02\mu\text{m}$ 以下であるとアルカリ拡散防止能が低くなり、 $0.2\mu\text{m}$ 以上ではアルカリ拡散防止能の観点からは支障はないが、光透過性が低下し、又、成膜操作が煩雑となるので好ましくない。プレコート薄膜により、基板からのナトリウムなどのアルカリ成分の拡散を防止するため、酸化チタン薄膜を薄くすることが可能となり、より可視光領域で透明度の高い酸化チタン薄膜を形成することを可能になる。

プレコート膜の組成は、可視光透過率が高く、基板からのナトリウムの拡散を押さえる事が可能な薄膜なら制限はなく、たとえば、酸化硅素薄膜、酸化錫薄膜、インジウムドーブ酸化錫薄膜、酸化インジウム薄膜、錫ドーブ酸化インジウム薄膜、酸化ゲルマニウム薄膜、酸化アルミナ薄膜、酸化ジルコニウム薄膜、 $\text{SiO}_2 + \text{MO}_x$  ( $\text{MO}_x$  は  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物) 薄膜をその例としてあげることが出来るが、アルカリ拡散防止能の見地から、酸化硅素薄膜又は  $\text{SiO}_2$  に  $\text{P}_2\text{O}_5$  を5重量%程度添加した薄膜が特に好ましい。

さらに、光触媒活性の高い酸化チタン薄膜を得るための必要条件は、少なくともアナターゼ結晶を含むことが必要である。アナターゼ結晶は、成膜温

度または成膜後の熱処理温度が高いと相転移して一部がルチル結晶に変化する  
るのでルチル結晶を含んだアナターゼ結晶の酸化チタン薄膜も好適に用いら  
れる。しかし、高温でアナターゼの結晶のすべてをルチル結晶にすると相転  
移による酸化チタンの白濁が生じるので可視光透過率を減少させるため好ま  
しくない。

5

本発明において、成膜法としてはパイロソル法が最適であるが、プレコー  
ト薄膜及び酸化チタン薄膜とも一般的に知られている成膜法も採用すること  
は可能である。すなわち、スパッタ法、電子ビーム蒸着法、イオンプレーテ  
ィング法、化学気相成膜法（CVD法）、スプレー法、ディップ法等でもそ  
の成膜制御を工夫すれば本発明に適用することは可能である。なお、パイロ  
10 ソル法やスプレー法のように常圧でミストを吹き付けて成膜する方法は、実  
際の工業生産を考えた場合、例えば、板ガラス製造中のガラス冷却時にガラ  
ス板がまだ熱い状態でミストを吹き付けるという適用の仕方ができるので好  
ましい。ただし、基板を硝子軟化点以上の高温例えば600℃以上の高温に  
15 保つ必要のある成膜法は、基板の変形や基板からのナトリウムなどのアルカ  
リ成分の拡散を促進する為、好ましくない。

15

成膜法としては、いわゆるパイロソル法は、高純度で安価なチタンアルコ  
キシドを原料にして、成膜速度が早くかつアナターゼ結晶性を含む、高活性  
の酸化チタン薄膜が高均一、大面積で得ることが出来、400℃～550℃  
20 程度のガラス軟化点以下の温度で成膜が可能で、このレベルの温度であれば  
ナトリウムなどの拡散の程度を抑え、また、プレコート層でそれらのブロッ  
クも十分可能な温度であるため、好ましい。パイロソル法とは、常圧化学蒸  
気分解法（CVD法）の一種であり、超音波によりアトマイズされたミスト  
を400℃～550℃で加熱された基板上に気相輸送し、基板上で熱分解し  
25 て得られる方法により、プレコート膜或いは酸化チタン薄膜を成膜する。

25

プレコート膜を製造する薬剤としては、 $\text{SiO}_2$  を生成するものとしては、  
 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$  などのシリコンアルコキ  
シドおよびその縮合物や $\text{SiCl}_4$  などのシリコンハロゲン化物などがあり、酸

化錫を生成するものとして、 $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{AcAc})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OCOC}_4\text{H}_{15})_4$ 、 $\text{SnCl}_4$  などがあり、酸化インジウムを生成するものとして、 $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{In}(\text{AcAc})_3$ 、 $\text{In}(\text{NO})_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  などがあり、酸化ゲルマニウムを生成するものとしては、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{GeCl}_4$  などがあり、酸化アルミナを生成するものとしては、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{iOC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{9H}_2\text{O}$  などがあり、五酸化リンを生成するものとして、 $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  などがあり、酸化ホウ素を生成するものとしては、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{B}(\text{AcAc})_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  などがあり、これら通常使用可能なものが使用される。なお、化学式中、 $\text{AcAc}=\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$  (アセチルアセトナート) を示す。

酸化チタン薄膜を製造する製造薬剤としては、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{iOC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{C}_{12}$  などのチタンアルコキシド、チタンアルコキシドにエチレングリコールなどのグリコール類、酢酸や乳酸などの酸類、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、アセチルアセトンなどのβ-ジケトン類との付加反応物や錯体、および $\text{TiCl}_4$  などの塩化物をエタノールなどの汎用アルコール、酢酸エステルやβ-ジトンなどの溶剤に溶解したものなどがあるが、チタンアルコキシドをアセチルアセトンに溶解反応したβ-ジケトン錯体溶液が高活性、高透過率の点で特に好ましい。

また、光触媒機能を促進させるために公知の種々の方法を適宜採用することも可能であり、例えば透明性を失わない程度に、微量の金属（金、白金、パラジウム、銀、銅等）を酸化チタン膜に担持させることもできる。

さらに、電磁波シールド機能を付与するためにプレコート層の上にITO膜を形成させて導電性を付与し更にその上に酸化チタン膜を形成することも可能である。

以上詳述したように、本発明にかかる酸化チタン光触媒構造体及びその製

造方法は、透光性基体上に少なくとも光触媒活性を有すると同時に波長550nmの光に対する光直線透過率が50%以上有する酸化チタン薄膜を形成することを特徴とするもので、これにより、優れた光触媒作用と光透過性を有し、しかも、特に透明性が要請される種々の構造物を構成する部材に光触媒作用を兼ね備えさせることを可能にした酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法を得ているものである。

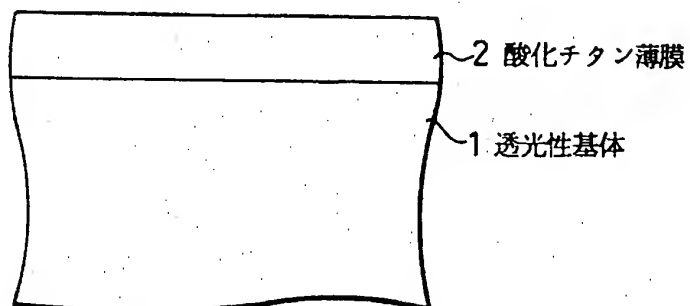
#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかる酸化チタン光触媒構造体は、特に透明性が要請される種々の構造物、例えば、ガラス窓等を構成する部材としてこの酸化チタン光触媒構造体を用いることができることになり、例えば、室内の炭酸ガスや大気汚染物質( $\text{NO}_x$ や $\text{SO}_x$ など)の除去、脱臭・抗菌・防汚・防かび等の作用を特別な装置を用いることなく窓ガラス自体によって行なわせるという画期的な効果を得ることが可能になる。しかも、窓ガラスに適用して室内の清浄化を行う場合には、太陽光を極めて有効に利用できるという大きなメリットが得られる。さらに、特に、近年多くみられるガラス材を多用したビル建築物等に適用すれば、その居住空間の清浄化に対する効果ははかりしれないものとなる。また、その他にも、例えば、かびや腐蝕を極力嫌うカメラ等の精密機器その他を保管するためのガラス戸等を備えた保管棚のガラス戸等にも用いることができる。さらに、他にも透明な硝子の所望される種々の用途に使用でき、例えば、種々の電子機器あるいは計器用のガラスカバー、蛍光灯管、電球などの照明器具、レンズ、コップなどにも適用でき、その応用範囲は極めて広い。

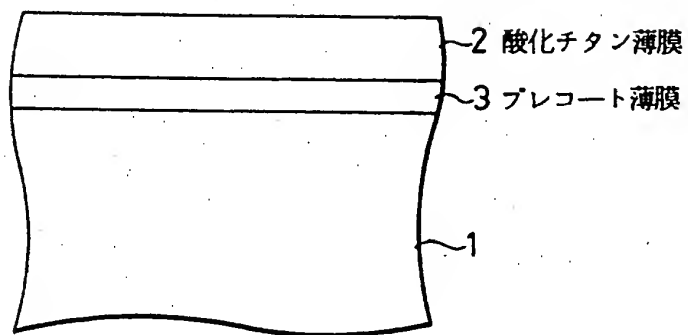
## 請 求 の 範 囲

- 5 1. 透光性基体上に、少なくとも、光触媒活性を有すると同時に波長550 nmの光に対する光直線透過率が50%以上有する酸化チタン薄膜を形成してなる酸化チタン光触媒構造体。
2. 前記酸化チタン薄膜の膜厚が0.1  $\mu$ m~5  $\mu$ mであることを特徴とする請求の範囲1に記載の酸化チタン光触媒構造体。
- 10 3. 前記酸化チタン薄膜は少なくともアナターゼ結晶を含むものであることを特徴とする請求の範囲1又は2に記載の酸化チタン光触媒構造体。
4. 前記透光性基体と酸化チタン薄膜との間に光透過性を有するプレコート薄膜を設けたことを特徴とする請求の範囲1ないし3のいずれかに記載の酸化チタン光触媒構造体。
- 15 5. 前記プレコート薄膜の膜厚が0.02~0.2  $\mu$ mであることを特徴とする請求の範囲4に記載の酸化チタン光触媒構造体。
6. 前記透光性基体がガラスであることを特徴とする請求の範囲1ないし5のいずれかに記載の酸化チタン光触媒構造体。
7. 前記プレコート薄膜がSiO<sub>2</sub>を主成分とする材料からなることを特徴とする請求の範囲4ないし6のいずれかに記載の酸化チタン光触媒構造体。
- 20 8. 透光性基体の上に酸化チタン薄膜をパイロソル法、ディップ法、印刷法又はCVD法によって成膜する工程を含む製造工程によって請求の範囲1ないし7に記載の酸化チタン光触媒構造体を製造することを特徴とする酸化チタン光触媒構造体の製造方法。

第 1 図



第 2 図



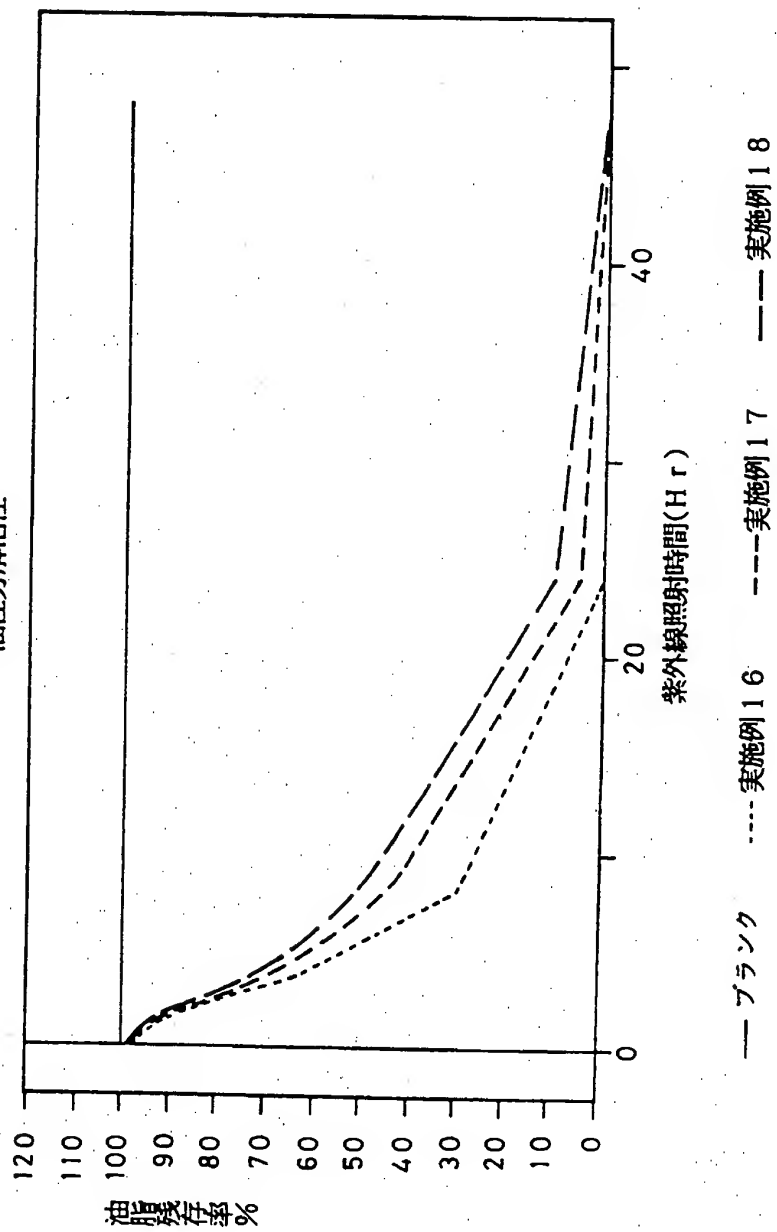
## 第 3 図

	透明 基板	ブレイコート膜 組成 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	酸化チタン 薄膜 ( $\mu\text{m}$ )	透過率 (%)	分解活性 ( $\mu\text{L}/\text{min}$ )
実施例					
1	SLG	無し - - -	4.8	70	10.5
2	SLG	無し - - -	0.3	75	0.15
3	SLG	無し - - -	1.5	69	2.43
4	SLG	無し - - -	2.3	80	8.10
5	SLG	無し - - -	3.2	75	9.48
6	SLG	無し - - -	4.1	70	10.8
7	SLG	SiO <sub>2</sub> 0.1	0.1	85	1.53
8	SLG	SiO <sub>2</sub> 0.1	0.6	91	5.87
9	SLG	SiO <sub>2</sub> 0.1	1.7	86	13.1
10	SLG	SiO <sub>2</sub> 0.1	2.3	77	14.5
11	SLG	SiO <sub>2</sub> 0.1	3.0	74	15.3
12	SLG	SiO <sub>2</sub> 0.1	4.2	72	15.6
13	石英	無し - - -	0.5	86	13.2
14	石英	無し - - -	2.3	60	14.4
15	SLG	無し - - -	4.3	78	10.9
比較例					
1	SLG	無し - - -	0.05	90	0.01以下
2	SLG	無し - - -	4.3	70	0.01以下
3	SLG	無し - - -	0.1g/50cm <sup>2</sup>	10以下	24.5

SLG:ソーダライム硝子

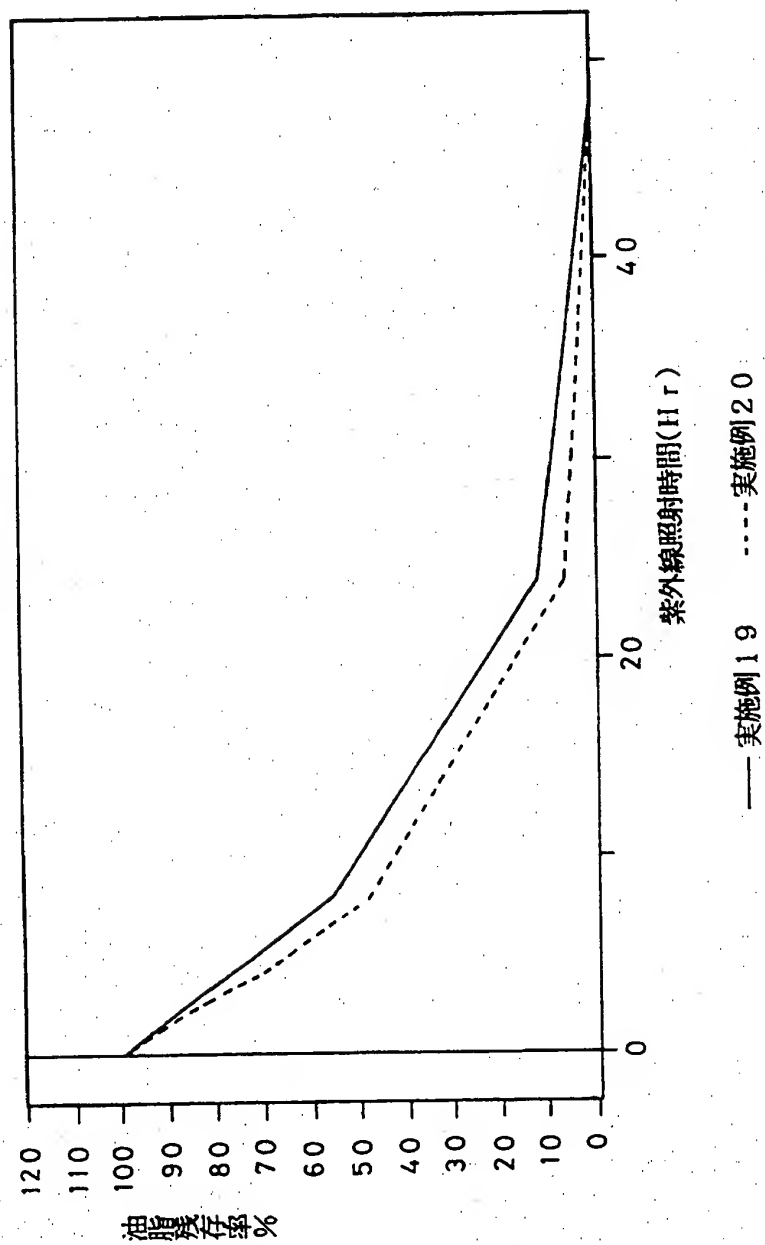
第 4 図

油性分解活性





第 5 図  
油脂分解活性



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02214

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C16 B01J21/06, B01J35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C16 B01J21/06, B01J35/02, C03C17/23

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho

1926 - 1995

Kokai Jitsuyo Shinan Koho

1971 - 1995

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-293519, A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), October 21, 1994 (21. 10. 94) & EP, 581216, A1 & AU, 9342168, A & CA, 2101360, A	1-3, 6, 8
Y	JP, 5-154473, A (Photo Science K.K.), June 22, 1993 (22. 06. 93) (Family: none)	1-3, 6
Y	JP, 6-278241, A (Takenaka Corp.), October 4, 1994 (04. 10. 94) & EP, 590477, A1 & CA, 2106510, A	1-3, 6
Y	JP, 61-083106, A (Giken Kogyo K.K.), April 26, 1986 (26. 04. 86) (Family: none)	1-3, 6, 8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
November 28, 1995 (28. 11. 95)Date of mailing of the international search report  
December 19, 1995 (19. 12. 95)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B01J21/06, B01J35/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> B01J21/06, B01J35/02, C03C17/23

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1995年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1995年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-293519, A (石原産業株式会社), 21. 10月. 1994 (21. 10. 94) & EP, 581216, A1 & AU, 9342168, A & CA, 2101360, A	1-3, 6, 8
Y	JP, 5-154473, A (株式会社 フォトサイエンス), 22. 6月. 1993 (22. 06. 93) (ファミリーなし)	1-3, 6
Y	JP, 6-278241, A (株式会社 竹中工務店),	1-3, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
 の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
 に引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
 性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
 がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 11. 95

国際調査報告の発送日

19.12.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富永正史

4 D 9 3 4 2

電話番号 03-3581-1101 内線

3422

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	<p>4. 10月. 1994 (04. 10. 94)  &amp; EP. 590477, A1 &amp; CA. 2106510, A</p> <p>JP. 61-083106, A (技研興業株式会社),  26. 4月. 1986 (26. 04. 86) (ファミリーなし)</p>	1-3, 6, 8